DIE TRIBROM-

UND

TRICHLOR-METAXYLOLE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT

VON

HANS WEHNERT.

ROSTOCK.
CARL BOLDT'SCHE HOF-BUCHDRUCKEREI.
1892.

Referent: Prof. Dr. **Michaelis.**

Seiner lieben Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0116

Einleitung.

Zur Darstellung der Trichlor- sowie der Tribrom-Xylole sind schon mehrfach Versuche angestellt. Die ersten sind wohl von Hollemann[1] ausgeführt worden, indem er die Einwirkung von überschüssigem Chlor auf mit Jod versetztes Xylol studirte und wesentlich, wie er angiebt, zwei Producte, ein Dichlorxylol und ein Trichlorxylol erhielt. Letzteres stellte er dar, indem er auf mit Jod versetztes Xylol so lange Chlor einwirken liess, bis es zu einem Krystallbrei erstarrte. Denselben krystallisirte er aus Alkohol oder Benzol um und erhielt schöne, seidenglänzende, weiche Nadeln, die bei 150° schmolzen und ohne Zersetzung constant bei 255° C. siedeten.

Versuche zur Herstellung des Tribrom-o-Xylols sind von Jacobsen[2] angestellt worden. Er erhielt, wenn er das feste Dibromorthoxylol mit Jod in wenig Eisessig verrieb und der langsamen Einwirkung des Broms aussetzte, in geringer Menge eine schon zwischen 50 und 60°

[1] Ann. d. Chem. u. Pharm. 144, 268.

[2] Ber. XVII, 2372.

schmelzende, in Alkohol leicht lösliche und daraus in flachen Nadeln krystallisirende Substanz. Er hielt dieselbe für ein unreines Tribromorthoxylol, vermochte aber nicht, sie auf einen constanten Schmelzpunkt zu bringen; auch ergab die Analyse einen zu geringen Chlorgehalt.

Von Kautz[1] und Burstert[2] wurden weitere Versuche angestellt. Beide verfuhren in ähnlicher Weise, indem sie auf mit Jod versetztes Orthoxylol respective Metaxylol Chlorgas längere Zeit einwirken liessen, bis die Masse eine breiartige Consistenz angenommen hatte. Nachdem sie dann das zugesetzte Jod entfernt hatten, unterzogen sie das Product der fractionirten Destillation mit Wasserdämpfen, um die einzelnen Chlorderivate von einander zu trennen. Koch[3], welcher in gleicher Weise wie Burstert verfuhr, um Trichlor-m-Xylol herzustellen, erhielt ein Product, welches bei etwa 130° schmolz, während Burstert 117° angiebt. Bei häufigem Krystallisiren aus viel Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 155°, dann auf 190° und schliesslich bis auf 212°. Dann unterwarf Koch das scheinbare Trichlor-m-Xylol der fractionirten Krystallisation, konnte aber kein Trichlor-m-Xylol isoliren, sondern erhielt stets Dichlor-m-Xylol und Tetrachlor-m-Xylol.

Einen anderen Nachweis des Trichlor-m-Xylols versuchte er, indem er das scheinbare Trichlor-m-Xylol vom

---

[1] Ueber gechlorte Derivate des Orthoxylols. Dissertation: Freiburg.

[2] Ueber im Kern gechlorte Derivate des Metaxylols. Dissertation: Freiburg.

[3] Zur Kenntniss der Dibrom- und Dichlor-Xylole, im Besonderen der in denselben durch Schwefelsäure bewirkten Atomwanderung. Dissertation: Rostock.

Schmelzpunkt 130° mit Salpeterschwefelsäure in der Wärme behandelte. Ein Theil blieb unangegriffen und erwies sich als Tetrachlor-m-Xylol. Das erhaltene Nitroproduct zeigte den Schmelzpunkt 215° und wurde sowohl hieran als an der Krystallform als Dinitro-Dichlor-m-Xylol erkannt. Die Krystalle des Gemenges von Di- und Tetrachlor-m-Xylol waren scheinbar einheitlich und stellten dünne, biegsame Nadeln dar, die Koch ebenso erhielt, wenn er reines Dichlor-m-Xylol mit reinem Tetrachlor-m-Xylol zusammen krystallisiren liess.

Die Anregung, Versuche zur Herstellung der Trichlor-m-Xylole, sowie Tribrom-m-Xylole auszuführen, wurde mir von Herrn Professor Dr. A. Töhl gegeben.

Erster Theil.

Die Tribrom-Meta-Xylole.

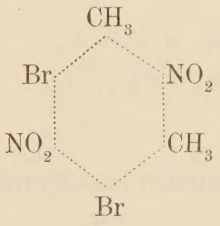
Ich ging bei meiner Arbeit vom reinen Metaxylol, Siedepunkt 137 °, aus und stellte nach der bekannten Weise, indem ich zu dem mit Jod versetzten Metaxylol unter guter Kühlung allmählich die berechnete Menge Brom aus einem Tropftrichter fliessen liess, die beiden, bei diesem Vorgang sich gleichzeitig bildenden, isomeren Dibrom-m-Xylole und zwar das feste symmetrische wie auch das flüssige, benachbarte Dibrom-m-Xylol her. Beide kann man mechanisch von einander trennen, indem man die breiige Masse auf einen Saugetrichter bringt und absaugt. Das zurückbleibende feste Dibrom-m-Xylol wäscht man dann mit wenig Alkohol aus, um alles flüssige zu beseitigen. Das feste Dibrom-m-Xylol vom Schmelzpunkt 72 ° benutzte ich vorläufig zur Fortsetzung meiner Arbeit. Anfangs versuchte ich dasselbe mit kalter, rauchender Salpetersäure zu nitriren, jedoch wirkte letztere gar nicht ein, und ich verfuhr dann in der von Fittig, Ahrens und Mattheides[1] angegebenen Weise, indem ich

[1] Ann. d. Chem. u. Pharm. CXLVII, 28.

dasselbe in die auf einem Wasserbade bis zur Schmelztemperatur des Dibrom-m-Xylols angewärmte, rauchende Salpetersäure in kleinen Portionen eintrug. Nach dem Erkalten schüttete ich den Kolbeninhalt in mit Eis gekühltes Wasser. Die sich dabei abscheidende breiige Masse wurde abfiltrirt und mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium gewaschen, um die entstandenen Oxydationsproducte zu beseitigen. Das Product wurde sodann aus Alkohol krystallisirt. Die bei weitem grössere Menge löste sich leicht in Alkohol. Nach häufigem Umkrystallisiren erhielt ich gelblichweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 108°, welche sich als das von Fittig, Ahrens und Mattheides angegebene Mononitroproduct erwiesen.

Der Rückstand, welcher in Alkohol schwerer löslich war, ist das:

Dibromdinitro-m-Xylol.



Um das Dinitroproduct zu reinigen, löste ich dasselbe in Toluol, aus welchem es in schönen, weissen Nadeln krystallisirte. Der Schmelzpunkt lag bei 251°. Zur Stickstoffbestimmung benutzte ich 0,181 g Substanz. Bei einer Temperatur von 11° und einem Barometerstand von 754 mm wurden 12,8 cbcm Stickstoff gefunden.

Berechnet wurde: 7,93% N.

Gefunden wurde: 8,36% N.

Mononitrodibrom-m-Xylidin.

$C_6(CH_3)_2Br_2NH_2NO_2$.

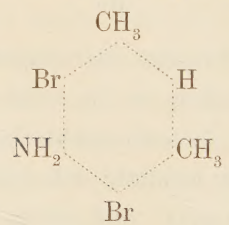
Die Reduction der einen Nitrogruppe im Dinitrodibrom-m-Xylol bewirkte ich mit Schwefelammonium. In die alkoholische Lösung des Dinitrodibrom-m-Xylols leitete ich Ammoniakgas bis zur vollständigen Sättigung ein und dann unter Erwärmung Schwefelwasserstoff, bis keine Abscheidung von Schwefel mehr erfolgte. Dann dampfte ich die Lösung bis zur Trockene ein, und das zurückbleibende Product kochte ich mit Wasser aus, aus welchem in goldgelben schönen Nadeln das Nitrodibrom-m-Xylidin krystallisirte. Nach häufigem Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt 113° gefunden.

Zur Stickstoffbestimmung benutzte ich 0,1772 g Substanz. Bei einer Temperatur von 20° und einem Barometerstand von 765 mm wurden 13,6 cbcm Stickstoff gefunden.

Berechnet wurde: 8,66 % N.

Gefunden wurde: 8,84 % N.

Dibrom-m-Xylidin.



Durch Reduction des Mononitroproducts mit Eisessig und Eisenspähnen erhielt ich, nachdem ich den Kolbeninhalt alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen über-

getrieben hatte, das Dibrom-m-Xylidin. Dasselbe löste sich sehr leicht in Alkohol und krystallisirte aus demselben in schönen, grossen, glänzendweissen Nadeln. Nach häufigem Umkrystallisiren fand ich den Schmelzpunkt 102°.

Zur Stickstoffbestimmung benutzte ich 0,257 g Substanz. Bei einer Temperatur von 19° und einem Barometerstand von 768,5 mm wurden 12,4 cbcm Stickstoff gefunden.

Berechnet wurde: 5,04 % N.

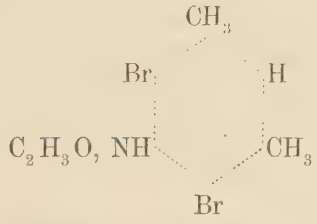
Gefunden wurde: 5,6 % N.

Zur Brombestimmung benutzte ich 0,183 g Substanz. Dieselbe wurde mit Aetzkalk ausgeführt. Gefunden wurde 0,249 g Bromsilber, welchem 0,1059 g Brom entspricht.

Berechnet wurde: 57,31 % Br.

Gefunden wurde: 57,8 % Br.

Dibromacet-m-Xylid.



Durch längeres Kochen mit Eisessig gelang es mir nicht, die Acetylverbindungen des Dibrom-m-Xylidins herzustellen. Durch Behandeln mit Acetylchlorid dagegen erhielt ich sogleich das Acetxylid. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein Krystallbrei ab, welcher aus Alkohol in schönen, röthlich gefärbten Nadeln krystallisirte. Dieselben zeigten den constanten Schmelzpunkt 152°.

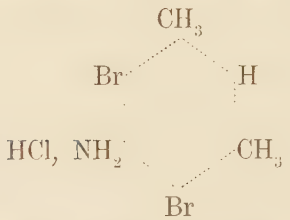
Zur Stickstoffbestimmung benutzte ich 0,157 g Substanz.

Bei einer Temperatur von 18° und einem Barometerstand von 775,5 mm wurden 7 cbcm Stickstoff gefunden.

Berechnet wurde: 4,37 % N.

Gefunden wurde: 5,24 % N.

Salzsaures Dibrom-m-Xylidin.



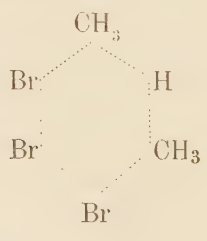
In kochender, reiner, concentrirter Salzsäure ist das Dibrom-m-Xylidin nicht sehr leicht löslich. Aus dieser Lösung schied sich nach dem Erkalten das salzsaure Salz in feinen Nadeln ab, welche den Schmelzpunkt 196° zeigten. Durch Wasser wird das salzsaure Salz sehr leicht zurückverwandelt in das Dibrom-m-Xylidin.

Zur Stickstoffbestimmung benutzte ich 0,1534 g Substanz. Bei einer Temperatur von 15° und einem Barometerstande von 754 mm wurden 6,2 cbcm Stickstoff gefunden.

Berechnet wurde: 4,48 % N.

Gefunden wurde: 4,75 % N.

Tribrom-m-Xylol.



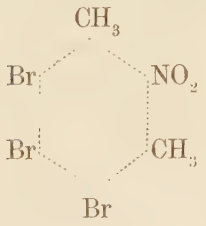
Zur Fortsetzung meiner Arbeit verfuhr ich nach der von Sandmeyer[1] angegebenen Vorschrift, indem ich ein Atom Brom für die Amidogruppe in Dibrom-m-Xylidin zu substituiren versuchte. In einem Kolben löste ich 4,5 g Kupfervitriol und 13 g Bromkalium in 80 g Wasser. Dann fügte ich 20 g Kupferspähne und 3,5 g Schwefelsäure hinzu und kochte bis zur Entfärbung. Nachdem ich 10 g des Dibrom-m-Xylidins hinzugesetzt hatte, liess ich aus einem Tropftrichter eine Lösung von 2,68 g Natriumnitrit in 40 g Wasser unter Erwärmung und heftigem Schütteln zufliessen. Es schied sich dabei eine schwarze, ölige Masse ab, welche ich der Destillation im Dampfstrom unterwarf. Es ging ein fester, bräunlich gefärbter Körper über, welchen ich mit Natronlauge verrieb, um die bei der Sandmeyer'schen Reaction sich als Nebenproducte bildenden Phenole zu beseitigen. Dann filtrirte ich ab und kochte den Rückstand mit Salzsäure häufig aus, um das darin enthaltene überschüssige Dibrom-m-Xylidin zu beseitigen. Das zurückbleibende Tribom-m-Xylol krystallisirte aus Alkohol in langen, schönen, etwas gelblich gefärbten Nadeln. Nach häufigem Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt zu 87 ° gefunden.

Zur Brombestimmung benutzte ich 0,1676 g Substanz. Gefunden wurde 0,27923 g Bromsilber, welchem entspricht 0,118319 g Brom. Ausgeführt wurde die Analyse mit Aetzkalk.

Berechnet wurde: 69,95 % Br.
Gefunden wurde: 70,53 % Br.

[1] Ber. XVII, 2652.

Nitrotribrom-m-Xylol.



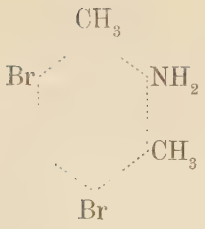
Durch Eintragen des Tibrom-m-Xylols in rauchende Salpetersäure bildete sich sogleich das Nitroproduct. Nachdem ich dasselbe durch mit Eis gekühltes Wasser abgeschieden hatte, wusch ich es mit kohlensaurer Natronlösung aus. Dann krystallisirte ich dasselbe aus Alkohol in schönen, gelblich weissen Nadeln, welche bei 208° schmolzen.

Zur Stickstoffbestimmung benutzte ich 0,2146 g Substanz. Bei einer Temperatur von 13° und einem Barometerstand von 770 mm wurden 6,5 cbcm Stickstoff gefunden.

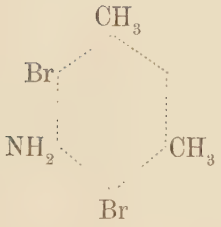
Berechnet wurde: 3,61 % N.
Gefunden wurde: 3,63 % N.

Bestimmung der Constitution des Tribrom-m-Xylols.

Zum Constitutionsnachweis des Tribrom-m-Xylols ging ich, da die Stellung der Nitrogruppe im Mononitrodibrom-m-Xylol noch nicht bekannt war, vom Dibrom-m-Xylidin aus. Der Theorie nach sind zwei Dibrom-m-Xylidine möglich, nämlich:



oder:



Um auszumitteln, welches der beiden Dibrom-m-Xylidine mir vorlag, nahm ich eine Entbromung desselben vor, indem ich das in Alkohol gelöste Xylidin längere Zeit mit Natriumamalgam in gelinder Wärme behandelte. Ich musste dann entweder auf das symmetrische Metaxylidin (Siedepunkt 220—221 °), wenn die Amidogruppe zwischen den beiden Bromatomen steht, kommen, oder, wenn die Amidogruppe zwischen den beiden Methylgruppen steht, musste ich das benachbarte Xylidin (Siedepunkt 216 °) erhalten.

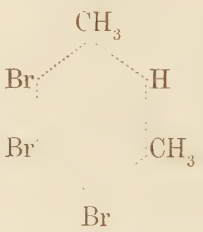
Um beide Xylidine nun von einander zu unterscheiden, ist es nöthig, die Acetylverbindung herzustellen. Das dem symmetrischen m-Xylidin entsprechende Acetxylid krystallisirt in grossen, flachen Nadeln aus Alkohol und hat nach Töhl den Schmelzpunkt 138 °,[1] nach Nölting und Forel den Schmelzpunkt 140,5 °.[2] Das dem be-

[1] Ber. XVIII, 362.

[2] Ber. XVIII, 2678.

nachbarten m-Xylidin entsprechende Acetxylid hat nach Grevingk den Schmelzpunkt 174°.[1] Nachdem ich den Kolbeninhalt in Wasser geschüttet hatte, schied sich ein Oel ab, welches ich mit Aether ausschüttelte. Um mich zu überzeugen, ob alles Brom entfernt war, unterwarf ich das Product der fractionirten Destillation. Nachdem der Aether verjagt war, ging die ganze Masse zwischen 218 bis 220° über. Nachdem ich die Acetylverbindung hergestellt hatte, zeigte dieselbe nach öfterem Umkrystallisiren den von Töhl angegebenen Schmelzpunkt 138°.

Hieraus ergab sich, dass ich das symmetrische m-Xylidin vor mir hatte und muss dem Tribrom-m-Xylol folgende Formel:



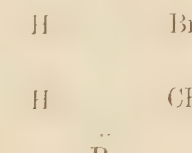
zukommen.

Bei der Bromirung des Metaxylols erhält man neben dem festen symmetrischen Dibrom-m-Xylol in grösserer Menge ein flüssiges, erst in Kältemischung erstarrendes Product, welches sich als das benachbarte Dibrom-m-Xylol erwiesen hat. Dieses kann man durch häufiges Abkühlen in Kältemischung und Absaugen auf einem Trichter, welcher von Kältemischung umgeben ist, zum grössten Theil von

[1] Ber. XVII, 2431.

der festen, symmetrischen Verbindung trennen. Es ist eine ölige, wasserhelle Flüssigkeit, welche nach Deicke[1] bei 269° siedet. Von letzterem sind auch Untersuchungen über die Stellung der Bromatome in dem flüssigen Dibrom-m-Xylol angestellt. Nachdem er versucht hatte, durch die Synthese zu dem entsprechenden Tetramethylbenzol zu gelangen und diese nicht zu dem erwarteten Resultat führte, schlug er einen Umweg ein, indem er das Dinitrodibrom-m-Xylol durch Zinn- und Salzsäure in das salzsaure Salz des entsprechenden Diamido-m-Xylols überführte. Er folgerte, da dieses Salz mit salpetriger Säure eine ziemlich intensive, wenn auch wenig beständige Bräunung zeigte, dass eine Metaamidoverbindung vorliegen müsse.

Jacobsen wiederholte diese Versuche[2] und erhielt durch die Synthese, indem er das Dibromxylol mit Methyljodid und blanken Natriumschnitzeln unter Anwendung von absolutem Aether als Verdünnungsmittel und Fernhaltung von Feuchtigkeit anhaltend am Rückflusskühler erhitzte, das Prehnitol. Er stellte dadurch bestimmt fest, dass dem flüssigen Dibromxylol die benachbarte Stellung zukommt, und dass jenes, durch Reduction aus dem Dinitroproduct gewonnene Diamido-m-Xylol das Orthodiamido-m-Xylol ist. Demnach kommt dem flüssigen Dibrom-m-Xylol folgende Formel zu:



[1] Inaug.-Dissert. Rostock 1887.

[2] Ber. XXI, 2827.

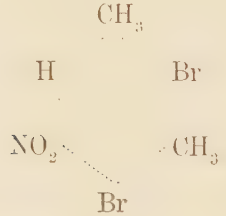
Gewöhnliche Salpetersäure wirkt gar nicht, rauchende sogleich, obgleich in Kältemischung gekühlt, auf das Dibrom-m-Xylol ein. Das Nitrirungsproduct wurde sogleich in mit Eis gekühltes Wasser gegossen und mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium gewaschen. Aus Alkohol krystallisirt bei der ersten Krystallisation das schon von Deicke[1] hergestellte und beschriebene Dinitrodibrom-m-Xylol in schönen, langen, gelblich weissen Nadeln aus. Der von demselben angegebene Schmelzpunkt stimmt mit dem von mir gefundenen von 191° überein.

Die von mir ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab bei Benutzung von 0,2092 g Substanz, bei einer Temperatur von 8° und einem Barometerstand von 749 mm, 14 cbcm Stickstoff.

Berechnet wurde: 7,93 % N.

Gefunden wurde: 7,95 % N.

Mononitrodibrom-m-Xylol.



Aus der Mutterlauge krystallisirte dann, nachdem dieselbe etwas eingedampft war, das Mononitrodibrom-m-Xylol in schönen gelben, sehr weichen Nadeln. Nach häufigem Umkrystallisiren wurde der Schmelpunkt 97° gefunden.

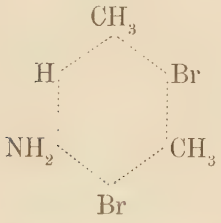
[1] Inaug.-Dissert. Rostock 1887.

Zur Stickstoffbestimmung benutzte ich 0,2654 g Substanz. Bei einer Temperatur von 7° und einem Barometerstand von 764 mm wurden 10 cbcm Stickstoff gefunden.

Berechnet wurde: 4,54 % N.

Gefunden wurde: 4,82 % N.

Dibrom-m-Xylidin.



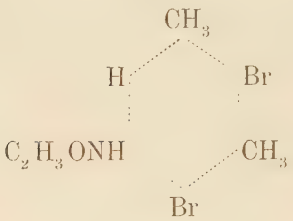
Durch Reduction des Mononitroproducts vermittelst Eisessig und Eisenspähnen erhielt ich das Dibrom-m-Xylidin. Nachdem ich den Inhalt des Kolbens alkalisch gemacht hatte, wurde das gebildete Xylidin mit Wasserdämpfen übergetrieben. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte es in Nadeln, welche warzenförmig gruppirt waren. Der Schmelzpunkt wurde nach häufigem Umkrystallisiren zu 74° gefunden.

Zur Stickstoffbestimmung benutzte ich 0,208 g Substanz. Bei einer Temperatur von 8° und einem Barometerstand von 764 mm wurden 10 cbcm Stickstoff gefunden.

Berechnet wurde: 5,04 % N.

Gefunden wurde: 5,83 % N.

Dibrom-m-acetxylid.



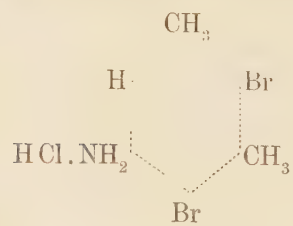
Durch Begiessen des Dibrom-m-Xylidins mit Acetylchlorid bildet sich sogleich das Dibromacetxylid. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen gelblich gefärbten Nadeln. Nach wiederholtem Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt bei 173° gefunden.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,1428 g Substanz angewandt. Bei einer Temperatur von 23° und einem Barometerstand von 753 mm wurden 6 cbcm Stickstoff gefunden.

Berechnet wurde: 4,37 % N.

Gefunden wurde: 4,69 % N.

Salzsaures Dibrom-m-Xylidin.



In kochender, reiner concentrirter Salzsäure ist dieses Dibrom-m-Xylidin etwas schwerer löslich, wie das aus dem symmetrischen Dibrom-m-Xylol dargestellte. Es schied sich nach dem Erkalten das salzsaure Salz als

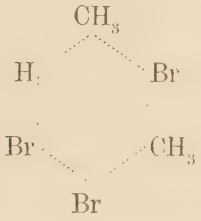
röthliches, amorphes Pulver ab. Der Schmelzpunkt lag bei 215°.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,3412 g verwandt. Bei einer Temperatur von 19° und einem Barometerstand von 748 mm wurden 13 cbcm Stickstoff gefunden.

Berechnet wurde: 4,48 % N.

Gefunden wurde: 4,57 % N.

Tribrom-m-Xylol.



Zwecks Herstellung des Tribrom-m-Xylols substituirte ich für die Amidogruppe im Dibrom-m-Xylidin Brom nach der von Sandmeyer[1] angegebenen Reaction. Zu diesem Zweck kochte ich in einem Kolben 6,72 g Kupfervitriol, 19,25 g Bromkalium, 5,28 g Schwefelsäure, 120 g Wasser und 30 g Kupferspähne bis zur Entfärbung. Dann fügte ich 15 g Dibrom-m-Xylidin hinzu, erwärmte bis zum Kochen und diazotirte sodann in der Wärme mit einer Lösung von 4,5 g Natriumnitrit in 40 g Wasser. Das Reactionsproduct trieb ich dann mit Wasserdämpfen über. Das gebildete Tribromproduct krystallisirt aus Alkohol in schönen, hellgelben Nadeln, welche nach häufigem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 139° zeigten.

Zur Brombestimmung benutzte ich 0,2276 g Substanz. Gefunden wurden 0,3776 g Bromsilber, welchem entspricht 0,160695 g Brom.

[1] Ber. XVII, 2652.

Ausgeführt wurde die Analyse mit Aetzkalk.

Berechnet wurde: 69,95 % Br.

Gefunden wurde: 70,60 % Br.

Nitrotribrom-m-Xylol.

$C_6(CH_3)_2Br_3NO_2$.

Durch Eintragen des Tribromproductes in rauchende Salpetersäure erhielt ich das Nitrotribrom-m-Xylol. Nachdem ich dasselbe durch Eiswasser abgeschieden und durch Waschen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron von den dabei entstandenen Oxydationsproducten beseitigt hatte, löste ich dasselbe in Alkohol, aus welchem es in schönen, gelblich weissen Nadeln krystallisirte, welche den Schmelzpunkt 199° zeigten.

Zur Stickstoffbestimmung benutzte ich 0,2100 g Substanz. Bei einer Temperatur von 29° und einem Barometerstand von 763 mm wurden 8 cbcm Stickstoff gefunden.

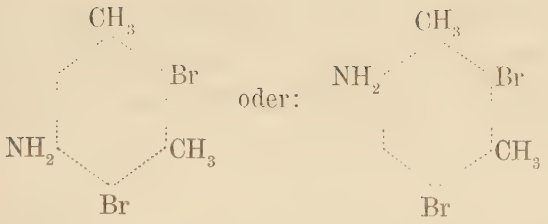
Berechnet wurde: 3,619 % Stickstoff.

Gefunden wurde: 4,17 % Stickstoff.

Bestimmung der Constitution des Tribrom-m-Xylols.

Zum Nachweise der Constitution des Tribrom-m-Xylols ging ich, da die Stellung der Nitrogruppe im Nitrodibrom-m-Xylol noch nicht bekannt war, vom Dibrom-m-Xylidin aus.

Der Theorie nach sind zwei Dibrom-m-Xylidine möglich:



Um auszumitteln, welche der beiden Möglichkeiten vorlag, nahm ich eine Entbromung vor, indem ich die alkoholische Lösung des Dibrom-m-Xylidins während mehrerer Wochen mit Natriumamalgam in der Wärme behandelte. Nachdem ich das Product sodann in Wasser geschüttet und mit Aether extrahirt hatte, musste ich entweder, wenn die Amidogruppe neben dem Bromatom steht, auf das symmetrische Xylidin, Siedepunkt 220°, kommen, oder ich erhielt das asymmetrische Xylidin vom Siedepunkt 212°.

Um beide Xylidine zu unterscheiden, ist es nöthig, die Acetylverbindung herzustellen. Die dem symmetrischen Xylidin entsprechende Acetylverbindung hat nach Töhl[1] den Schmelzpunkt 138°, die dem asymmetrischen Xylidin entsprechende nach Hoffmann den Schmelzpunkt 127°, nach Nölting und Forel 129°.[2]

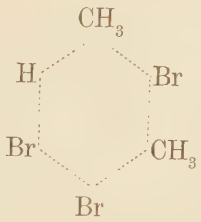
Nachdem ich den Aether verdampft hatte, fractionirte ich den Rückstand, um mich zu vergewissern, ob die Entbromung vollständig war. Die ganze Fraction destillirte bei 220° über, und die davon hergestellte Acetylverbindung zeigte den von Töhl angegebenen Schmelzpunkt 138°.

---

[1] Ber. XVIII, 362.

[2] Ber. XVIII, 2677.

Hieraus ergab sich, dass ich das symmetrische m-Xylidin vor mir hatte, und muss folglich dem aus dem benachbarten asymmetrischen Dibrom-m-Xylol gewonnenen Tribrom-m-Xylol folgende Constitutionsformel:



zukommen.

Zweiter Theil.

Die Trichlor-Metaxylole.

Die Darstellung des Dichlor-m-Xylols nahm ich nach der von Clauss[1] angegebenen Methode vor.

In gut gekühltes und mit Jod versetztes m-Xylol leitete ich getrocknetes Chlorgas ein, bis ich durch die Gewichtszunahme constatiren konnte, dass zwei Atome Chlor eingetreten waren. Das Product bildete dann eine breiige Masse, welche ich der fractionirten Destillation unterwarf, um das vielleicht dabei entstandene Monochlor und Tetrochlor-m-Xylol zu entfernen. Die von 215 bis 225° übergehende Fraction enthielt die beiden isomeren Dichlor-m-Xylole.

Die Trennung des festen symmetrischen Dichlor-m-Xylols von dem flüssigen, benachbarten Dichlor-m-Xylol nahm ich nach der von Koch[2] angegebenen Methode, durch Erstarrenlassen in Kältemischung und Absaugen auf einem Kältetrichter vor. Diese Manipulation wiederholte ich so oft, bis auf dem Filter kein festes Product zurückblieb. Das auf dem Filter gesammelte Dichlor-m

[1] Ber. XVIII, 1368.

[2] Dissert. Rostock 1890.

Xylol wurde mit gekühltem Alkohol gewaschen, um möglichst alles flüssige Dichlor-m-Xylol zu beseitigen. Das aus Alkohol umkrystallisirte Dichlor-m-Xylol zeigte den von Koch angegebenen Schmelzpunkt 68°.

In rauchende, mit Eis gekühlte Salpetersäure trug ich in kleinen Portionen das Dichlor-m-Xylol ein. Das Nitrirungsproduct schied ich sodann durch mit Eis gekühltes Wasser ab und wusch dasselbe mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium aus, um die Oxydationsproducte zu beseitigen. Die Masse wurde sodann umkrystallisirt und es schied sich das

Mononitrodichlor-m-Xylol

$C_6H(CH_3)_2Cl_2.NO_2$

als eine in schönen weissen Nadeln krystallisirende Substanz ab. Aus Toluol krystallisirte dieselbe in dicken quadratischen Säulen. Nach häufigem Umkrystallisiren zeigte das Nitrodichlor-m-Xylol den gleichmässigen Schmelzpunkt 111°.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,4030 g Substanz angewandt. Bei einer Temperatur von 13° und einem Barometerstand von 757 mm wurden 22,5 cbcm Stickstoff gefunden.

Berechnet wurde: 6,39 % Stickstoff.

Gefunden wurde: 6,55 % Stickstoff.

Bei weiterer Bearbeitung der Mutterlauge schied sich ein in schönen, grossen Blättern krystallisirendes Product ab, welches nach häufigem Umkrystallisiren den constanten

Schmelzpunkt 92—93° zeigte. Die Analyse ergab ein zweites

Mononitrodichlor-m-Xylol.

$C_6H(CH_3)_2Cl_2.NO_2$.

Zur Stickstoffbestimmung benutzte ich 0,2677 g Substanz. Bei einer Temperatur von 19° und einem Barometerstand von 753 mm wurden 16 cbcm Stickstoff gefunden.

Berechnet wurde: 6,39 % N.

Gefunden wurde: 6,81 % N.

Aus 50 g Dichlor-m-Xylol erhielt ich je 15 g der beiden Mononitroproducte, den Rest bildete das schon von Koch[1] beschriebene Dinitrodichlor-m-Xylol, welches aus Toluol in derben, schönen Nadeln krystallisirte und den Schmelzpuukt 217° zeigte.

Dichlor-m-Xylidin.

$C_6H(CH_3)_2Cl_2NH_2$.

Durch Reduction des bei 111° schmelzenden Mononitrodichlor-m-Xylols vermittelst Eisessig und Eisen wurde das Dichlor-m-Xylidin gewonnen. Nachdem ich die Essigsäure mit Natronlauge abgestumpft hatte, wurde das Xylidin vermittelst Wasserdampf übergetrieben.

Dasselbe krystallisirte aus Alkohol in schönen, grossen, gelblichweissen Nadeln. Nach mehrfachem Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt 98° gefunden.

[1] Dissert. Rostock 1890.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,2112 g Substanz angewandt. Bei einer Temperatur von 5° und einem Barometerstand von 754 mm wurden 14 cbcm Stickstoff gefunden.

Berechnet wurde: 7,39 % N.

Gefunden wurde: 8,04 % N.

Dichlor-m-Acetxylid.

$C_6H(CH_3)_2Cl_2NH(C_2H_3O)$.

Durch Behandeln des Dichlor-m-Xylidins mit Acetylchlorid erhielt ich das Dichlor-m-Acetxylid. Dasselbe krystallisirte aus Alkohol in schönen, röthlichweissen Nadeln, welche den Schmelzpunkt 127° zeigten.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,1494 g Substanz angewandt. Bei einer Temperatur von 6° und einem Barometerstand von 761 mm wurden 9 cbcm Stickstoff gefunden.

Berechnet wurde: 6,05 % N.

Gefunden wurde: 6,15 % N.

Salzsaures Dichlor-m-Xylidin.

$C_6H(CH_3)_2Cl_2NH_2.HCl$.

In concentrirter Salzsäure löst sich das Dichlor-m-Xylidin nur langsam bei längerem Kochen auf. Nach dem Erkalten schied sich das salzsaure Salz in schönen glänzenden Blättchen ab, welche den Schmelzpunkt 213° zeigten.

Durch Wasser wurde das salzsaure Salz sehr leicht zersetzt und in das Xylidin zurückverwandelt.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,2412 g Substanz verwandt. Bei einer Temperatur von 16° und einem Barometerstand von 752 mm wurden 13,5 cbcm Stickstoff gefunden.

Berechnet wurde: 6,20 % N.

Gefunden wurde: 6,45 % N.

Trichlor-m-Xylol.

$C_6H(CH_3)_2Cl_3$.

Die Einführung des dritten Cloratoms bewirkte ich nach der von Sandmeyer angegebenen Vorschrift[1]. In einem Kolben löste ich 25 g Kupfervitriol, 12 g Kochsalz in 50 g Wasser und erhitzte zum Sieden. Dann fügte ich 100 g concentrirter Salzsäure und 13 g Kupferspähne hinzu und kochte bis zur Entfärbung. Jetzt setzte ich noch soviel concentrirte Salzsäure hinzu, dass die Lösung des Kupferchlorürs 203,6 g betrug. Ich fügte nun 15 g Dichlor-m-Xylidin hinzu und erhitzte bis zum Kochen. Aus einem Tropftrichter liess ich sodann unter starkem Umschütteln eine Lösung von 5,68 g Natriumnitrit in Wasser zutropfen. Es schied sich dabei eine braun gefärbte, schmierige Masse ab. Ich destillirte dieselbe mit Wasserdämpfen über, und das gelblich gefärbte übergehende Product wurde sodann mit Natronlauge in einem Mörser verrieben, um die bei der Reaction sich bildenden Phenole zu beseitigen. Der Rückstand wurde abfiltrit und mit Salzsäure zur Beseitigung des überschüssigen Xylidins ausgekocht. Ich wiederholte das Auskochen so oft, bis die Salzsäure auf Zusatz von viel Wasser keine Trübung mehr

[1] Ber. XVII, 1633, 2650.

zeigte. Das gebildete Trichlor-m-Xylol krystallisirte sodann aus Alkohol in schönen, seidenglänzenden Nadeln. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 123—124°.

Zur Chlorbestimmung benutzte ich 0,1918 g Substanz. Gefunden wurden 0,398 g Chlorsilber, welchen entspricht 0,098422 g Chlor.

Ausgeführt wurde die Analyse mit Aetzkalk.

Berechnet wurde: 50,7 % Chlor.

Gefunden wurde: 51,3 % Chlor.

Trichlornitro-m-Xylol.

$C_6(CH_3)_2Cl_3NO_2$.

Rauchende Salpetersäure wirkte sofort auf das Trichlor-m-Xylol ein. Nachdem ich das Nitrirungsproduct mit Eiswasser abgeschieden hatte, filtrirte ich dasselbe ab und wusch es mit einer Sodalösung zur Beseitigung der Oxydationsproducte aus. Aus Alkohol krystallisirte dasselbe in schönen, weissen Nadeln. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 212°.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,2179 g Substanz angewandt. Bei einer Temperatur von 19° und einem Barometerstand von 752 mm wurden 11 cbcm Stickstoff gefunden.

Berechnet wurde: 5,50 % N.

Gefunden wurde: 5,74 % N.

Dichlor-m-Xylidin.

$C_6H(CH_3)_2Cl_2NH_2$.

Durch Reduction des bei 92—93° schmelzenden Mononitrodichlor-m-Xylols mit Eisessig und Eisen erhielt ich

ein zweites Xylidin. Nachdem ich die Reductionsflüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht hatte, destillirte ich dasselbe mit Wasserdämpfen über. Aus Alkohol krystallisirte dasselbe in schönen, gelblichweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 86—87°.

Zur Stickstoffbestimmung benutzte ich 0,2419 g Substanz Bei einer Temperatur von 26° und einem Barometerstand von 768 mm wurden 16,5 cbcm Stickstoff gefunden.

Berechnet wurde: 7,39 % N.

Gefunden wurde: 7,65 % N.

Dichlor-m-Acetxylid.

$C_6H(CH_3)_2Cl_2NH(C_2H_3O)$.

Durch Behandeln des Dichlor-m-Xylidins mit Acetylchlorid erhielt ich das Acetylderivat. Dasselbe krystallisirte aus sehr verdünntem Alkohol in winzig kleinen, röthlich gefärbten Blättern, welche bei 134° schmolzen.

Zur Stickstoffbestimmung benutzte ich 0,2183 g Substanz. Bei einer Temperatur von 20° und einem Barometerstand von 768 mm wurden 12 cbcm N gefunden.

Berechnet wurde: 6,05 % N.

Gefunden wurde: 6,35 % N.

Salzsaures Dichlor-m-Xylidin.

$C_6H(CH_3)_2Cl_2NH_2HCl$.

Durch längeres Kochen löste sich allmählich das Dichlor-m-Xylidin in concentrirter Salzsäure und es krystallisirte nach dem Erkalten das salzsaure Salz in schönen, glänzendweissen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt

derselben lag bei 189°. Durch Wasser wurde das Salz sehr leicht zersetzt.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,2468 g des Salzes angewandt. Bei einer Temperatur von 20° und einem Barometerstand von 762 mm wurden 14 cbcm Stickstoff gefunden.

Berechnet wurde: 6,20 % N.

Gefunden wurde: 6,50 % N.

Trichlor-m-Xylol.

$C_6H(CH_3)_2Cl_3$.

Durch Substitution von Chlor für die Amidogruppe nach der von Sandmeyer[1] angegebenen Reaction wurde dieses Trihalogensubstitutionsproduct des Metaxylols gewonnen. Nach denselben Mengenverhältnissen wie beim ersten Trichlor-m-Xylol wurde eine Kupferchlorürlösung hergestellt; nachdem 15 g des Xylidins hinzugesetzt waren, wurde dasselbe in der Wärme mit einer Lösung von 5,68 g Natriumnitrit in Wasser diazotirt. Das sich abscheidende bräunliche Product wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, mit Natronlauge gewaschen und mit Salzsäure so lange ausgekocht, bis diese auf Zusatz von viel Wasser keine Trübung mehr zeigte. Das Trichlor-m-Xylol krystallisirt aus Aether in langen, schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 96°.

Zur Chlorbestimmung wurden 0,2083 g Substanz angewandt. Gefunden wurde 0,4315 g Chlorsilber, welchem 0,106706 g Chlor entspricht.

Berechnet wurde: 50,7 % Cl.

Gefunden wurde: 51,27 % Cl.

[1] Ber. XVII, 1633, 2650.

Trichlornitro-m-Xylol.

$C_6(CH_3)_2Cl_3NO_2$.

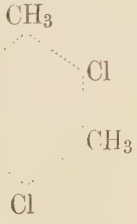
Rauchende Salpetersäure wirkte sogleich auf das Trichlor-m-Xylol ein. Nachdem das Nitrirungsproduct mit Eiswasser abgeschieden und mit Sodalösung ausgewaschen war, wurde es aus Toluol umkrystallisirt. Es schied sich aus demselben in zu Warzen vereinigten kleinen Kryställchen ab. Der Schmelzpunkt lag bei 201°.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,2412 g Substanz benutzt. Bei einer Temperatur von 20° und einem Barometerstand von 752 mm wurden 12 cbcm Stickstoff gefunden.

Berechnet wurde: 5,50 % N.

Gefunden wurde: 5,63 % N.

Bei der Chlorirung des Metaxylols entsteht neben dem festen symmetrischen Dichlor-m-Xylol in grosser Menge das flüssige Dichlor-m-Xylol, dessen Constitution durch Koch[1] bestimmt wurde. Er verfuhr dabei in der Weise, dass er durch Methylirung CH_3-Gruppen für die Cl-Atome substituirte. Er erhielt dadurch das Prehnitol, was er genauer charakterisirte. Das Prehnitol ist das benachbarte Tetramethylbenzol, folglich muss dem flüssigen Dichlor-m-Xylol folgende Formel:



beikommen.

[1] Dissertation: Rostock 1890.

Das bei der Chlorirung gewonnene flüssige, benachbarte Dichlor-m-Xylol wurde durch sehr häufiges Erstarrenlassen und Absaugen auf einem Kältetrichter fast vollständig von dem symmetrischen Dichlor-m-Xylol gereinigt. Sodann wurde es in einer mehrmaligen Fraction über schmelzendes Aetzkali unterworfen, um das sehr hartnäckig anhaftende Jod zu beseitigen. Zuletzt destillirte ich dasselbe durch einen Colonnenapparat und den bei 220 bis 222° übergehenden Antheil benutzte ich zur Fortsetzung meiner Arbeit.

Dichlornitro-m-Xylol.

$C_6H(CH_3)_2Cl_2NO_2$.

Rauchende Salpetersäure wirkte sogleich, trotzdem dieselbe in einer Kältemischung abgekühlt war, auf das Dichlor-m-Xylol ein. Nachdem ich dasselbe in die Salpetersäure eingetragen hatte, schüttete ich das Nitrirungsproduct, um dasselbe abzuscheiden, in mit Eis gekühltes Wasser. Die Masse wurde mit Sodalösung zur Beseitigung der Oxydationsproducte ausgewaschen.

Aus Alkohol krystallisirte das Mononitroproduct in schönen, grossen, wachsweichen Nadeln, aus Toluol in grossen Blättern, welche dieselbe Consistenz zeigten. Nach öfterem Umkrystallisiren schmolz das Mononitrodichlor-m-Xylol constant bei 76°.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,2459 g Substanz benutzt. Bei einer Temperatur von 20° und einem Barometerstand von 757 mm wurden 15 cbcm Stickstoff gefunden.

Berechnet wurde: 6,39 % N.

Gefunden wurde: 6,95 % N.

Dinitrodichlor-m-Xylol.

$C_6(CH_3)_2Cl_2(NO_2)_2$.

Durch Nitrirung des Dichlor-m-Xylols mit rauchender Salpetersäure war nur das Mononitroproduct entstanden. Das Dinitroproduct erhielt ich durch Behandeln des Nitrodichlor-m-Xylols mit Salpeterschwefelsäure.

Nachdem das Nitrirungsproduct in Eiswasser eingetragen und in Sodalösung gewaschen war, wurde es in Alkohol gelöst, aus welchem es in glänzenden weisslichgelben Nadeln krystallisirte. Nach wiederholtem Umkrystallisiren zeigte es den constanten Schmelzpunkt 153°.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,7774 g Substanz angewandt. Bei einer Temperatur von 20° und einem Barometerstand von 762 mm wurden 72 cbcm Stickstoff gefunden.

Berechnet wurde: 10,59° N.

Gefunden wurde: 10,60° N.

Dichlor-m-Xylidin.

$C_6H(CH_3)_2Cl_2NH_2$.

Durch Reducirung vermittelst Eisessig und Eisen erhielt ich das Dichlor-m-Xylidin. Dasselbe wurde, nachdem ich die Reductionsflüssigkeit alkalisch gemacht hatte, mit Wasserdämpfen überdestillirt. Aus mit Wasser verdünntem Alkohol krystallisirte dasselbe in schönen, langen, gelblich gefärbten, seidenglänzenden Nadeln, die bei 69° schmolzen.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,1992 g Substanz benutzt. Bei einer Temperatur von 20° und einem

Barometerstand von 758 mm wurden 13 cbcm Stickstoff gefunden.

Berechnet wurde: 7,39 % N.

Gefunden wurde: 7,44 % N.

Dichlor-m-acetxylid.

$C_6H(CH_3)_2Cl_2NH(C_2H_3O)$.

Durch Behandeln des Dichlor-m-Xylidins mit Acetylchlorid erhielt ich das Dichlor-m-acetxylid.

In Alkohol ist dasselbe sehr leicht löslich. Aus verdünntem warmen Alkohol fiel es nach dem Erkalten als amorphes Pulver vom Schmelzpunkt 124° aus.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,2041 g Substanz angewandt. Bei einer Temperatur von 18° und einem Barometerstand von 756 mm wurden 11 cbcm Stickstoff gefunden.

Berechnet wurde: 6,05 % N.

Gefunden wurde: 6,14 % N.

Salzsaures Dichlor-m-Xylidin.

$C_6H(CH_3)_2Cl_2NH_2HCl$.

Durch Kochen des Dichlor-m-Xylidins mit concentrirter Salzsäure schied sich nach dem Erkalten in schönen, weissen Nädelchen das salzsaure Salz ab, dessen Schmelzpunkt bei 235° gefunden wurde.

Durch Wasser ist dieses Salz sehr leicht zu zersetzen.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,2115 g Substanz angewandt. Bei einer Temperatur von 19° und einem Barometerstand von 758 mm wurden 12 cbcm Stickstoff gefunden.

Berechnet wurde: 6,20 % N.

Gefunden wurde: 6,55 % N.

Trichlor-m-Xylol.

$C_6H(CH_3)_2Cl_3$.

In ähnlicher Weise wie bei den vorhergehenden Trichlor-m-Xylolen verfuhr ich bei der Herstellung dieses Trihalogenderivates.

Nachdem ich eine Kupferchlorürlösung nach der von Sandmeyer angegebenen Vorschrift hergestellt hatte, wurde das betreffende Xylidin hinzugesetzt und mit einer Lösung, welche 5,68 g Natriumnitrit enthielt, in der Wärme diazotirt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasserdämpfen überdestillirt, mit Natronlauge gewaschen und in genügender Weise mit Salzsäure ausgekocht. Sodann wurde das zurückbleibende Trichlor-m-Xylol aus Alkohol krystallisirt. Dasselbe krystallisirte in schönen, gelben, wachsweichen Nadeln, welche nach häufigem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt von 83° zeigten.

Zur Chlorbestimmung wurden 0,2580 g Substanz angewandt. Gefunden wurden 0,5331 g Chlorsilber, welchen entspricht 0,131131 g Chlor.

Berechnet wurde: 50,7 % Cl.

Gefunden wurde: 51,27 % Cl.

Leider wollte es mir nicht gelingen, eine Entchlorung der Dichlor-m-Xylidine, trotzdem ich dieselben während mehrerer Wochen in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam erhitzte, zu bewirken. Es war mir folglich unmöglich die Constitution der drei Trichlor-m-Xylole zu beweisen.

Zum Schlusse meiner Arbeit sehe ich mich verpflichtet, auf die in meiner Einleitung erwähnte Dissertation von Burstert, Freiburg, 1886 („Ueber im Kern gechlorte Derivate des Meta-Xylols") zurückzukommen. Von Koch (Dissertation Rostock, 1890) ist mit Sicherheit nachgewiesen worden, dass das mit einem Sehmelzpunkt von 117° C. angegebene Trichlor-m-Xylol, wie schon in meiner Einleitung erwähnt, ein Gemisch von Dichlor- und Tetrachlor-m-Xylol gewesen ist.

Hiermit hat Koch zu gleicher Zeit bewiesen, dass das von Burstert als Trichlor-m-Xylol bezeichnete Product dasselbe unmöglich gewesen sein kann.

Die von mir auf indirectem Wege dargestellten drei Trichlor-m-Xylole unterscheiden sich wesentlich von dem von Burstert angegebenen Trichlor-m-Xylol durch ihre Schmelzpunkte.

Mit grosser Verwunderung muss man die Arbeit von Burstert betrachten, der durch Oxydation seines vermeintlichen Trichlor-m-Xylols eine Tichlorisophtalsäure erhalten haben will. Letztere will er durch ihr Silber- und Baryumsalz und die dazu gehörigen, gut stimmenden Silber-, Baryum- und Chlorbestimmungen wohl charakterisirt haben.

Bromderivate.

Ausgangs-Material.	Nitro-dibrom-m-Xylol.	Dinitro-dibrom-m-Xylol.	Nitro-dibrom-m-Xylidin.	Dibrom-m-Xylidin.	Dibrom-m-acet-Xylid.	Salzsaures Dibrom-m-Xylol.	Tribrom-m-Xylol.	Tribrom-nitro-m-Xylol.
Sym. Dibrom-m-Xylol. S.-P. 72°.	S.-P. 108°	S.-P. 251°	S.-P. 113°	S.-P. 102°	S.-P. 152°	S.-P. 196°	S.-P. 87°	S.-P. 208°
V. Dibrom-m-Xylol. Sd.-P. 269°	S.-P. 97°	S.-P. 191°		S.-P. 74°	S.-P. 173°	S.-P. 215°	S.-P. 139°	S.-P. 199°

Chlorderivate.

Ausgangs-Material.	Nitro-dichlor-m-Xylol.	Dinitro-dichlor-m-Xylol.	Dichlor-m-Xylidin.	Dichlor-m-acetxylid.	Salzsaures Dichlor-m-Xylidin.	Trichlor-m-Xylol.	Tichlor-nitro-m-Xylol.
Sym. Dichlor-m-Xylol. S.-P. 68°.	S.-P. 111°	S.-P. 217°	S.-P. 98°	S.-P. 127°	S.-P. 213°	S.-P. 123—124°	S.-P. 212°
	S.-P. 92—93°		S.-P. 86—87°	S.-P. 134°	S.-P. 189°	S.-P. 96°	S.-P. 201°
Vic. Dichlor-m-Xylol. Sd.-P. 220—222°.	S.-P. 76°	S.-P. 153°	S.-P. 69°	S.-P. 124°	S.-P. 235°	S.-P. 83°	

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock ausgeführt.

Mit grossem Vergnügen benutze ich die Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. Michaelis und im besonderen Herrn Professor Dr. A. Töhl für das mir bei meiner Arbeit stets bewiesene Wohlwollen und für das gütige Interesse an dieser Stelle meinen wärmsten, aufrichtigsten Dank auszusprechen.